

Adriano Ferrari & Paolo Forti

Aggregati di specchio d'asino a coccarda nelle Crete senesi

Riassunto

La presenza di dischi di selenite nelle Crete senesi è nota dalla fine del 1700. In tempi recenti sono stati raccolti vari esemplari completi di grandi aggregati di selenite ed è stato possibile ricostruirne e montarne alcuni. Quattro sono di dimensioni relativamente grandi.

Parole chiave. Cristalli di selenite, gesso secondario, specchio d'asino, Crete senesi, Toscana, argille plioceniche.

Abstract

[Cockade-like selenite aggregates in the Pliocene clays (Crete senesi) south of Siena]

Discs of selenite crystals within the "Crete senesi" have been observed since the end of 1700. Recently, several complete specimens of selenite large aggregates in very good state of preservation have been collected. Some have been assembled and mounted.

Key words. Selenite crystals, secondary gypsum, specchio d'asino, Crete senesi, Tuscany, Pliocene clay.

1 - Introduzione.

I gessi oggetto di questa nota costituiscono aggregati di origine secondaria in depositi argilloso-marnosi marini Pliocenici della Toscana meridionale (San Quirico d'Orcia, Siena). Queste strutture, in passato, sono state solo segnalate, ma mai sono state oggetto di studio. Sono stati analizzati una ventina di aggregati, alcuni sono stati assemblati solo parzialmente, quattro sono stati completamente ricomposti. Gli esemplari descritti nel testo, sono conservati nella collezione di Adriano Ferrari. Un esemplare è tuttora esposto nel Museo di Mineralogia dell'Università di Bologna. Alcuni esemplari, non esaminati in questa pubblicazione, fanno parte della collezione privata del Prof. Holger Kulke (Germania).

Un naturalista toscano, GIORGIO SANTI (1798), *professore d'istoria naturale nell'Università di Pisa*, fornisce queste notizie geologiche e morfologiche: *Dalla collina, sù cui posa la Città di Siena, stendesi per circa 30 miglia verso il suo Levante d'inverno [verso SE] una gran lingua di terra, di color per lo più bianco cinerino, spogliata di Alberi, e di Selve, nell'apparenza sua generale, e*

continuamente interrotta da poggi nudi, da frane, e torrenti, e da valli pianeggianti, ben coltivate, e fertili. A tutto questo tratto di paese si dà il nome di Creta, perche il suo suolo è per la massima parte una marga argillacea ¹⁾ detta volgarmente con derivazione latina Creta.

Il termine “Creta”²⁾, ripreso da Santi dal nome popolare, è usato impropriamente, seguendo la vecchia e controversa consuetudine che lo considerava sinonimo di argilla. In realtà, creta indica un calcare poco coerente a granulometria molto sottile, con livelli di selce, diffuso nell’Europa settentrionale, che forma, ad esempio, le Scogliere di Dover sulla costa meridionale della Gran Bretagna.

A Crete senesi ³⁾ attualmente si dà un significato morfologico-geografico-litologico e con questo termine si indica il paesaggio a SE di Siena, caratterizzato da depositi di argille marnoso-siltose con intercalazioni arenacee e conglomeratiche del vasto bacino pliocenico, che, dalla città, si estende, attraverso i bacini dei torrenti Arbia, Asso e Orcia, fino al confine meridionale della Toscana. In questi luoghi c’erano fino a una cinquantina di anni fa ampie distese di basse cupolette asimmetriche, per lo più nude e ripide sui versanti meridionali, più dolci e con scarse forme erbacee e sporadici cespugli sui lati settentrionali; queste collinette sono le cosiddette Biancane ⁴⁾, particolari forme di erosione delle Crete senesi. In realtà, il termine indica semplicemente il terreno che biancheggia al sole per la mancanza assoluta di suolo agrario e per la presenza di efflorescenze di thenardite, solfato anidro di sodio (GUASPARRI, 1978). Stesse efflorescenze sono state segnalate per i dintorni di San Quirico d’Orcia da SIMONELLI (1880) come ...*Sale di creta, ossia di solfato e carbonato di soda*. Il paesaggio è affine, per molti aspetti, a quello delle bad-lands degli Stati Uniti.

Queste caratteristiche forme di erosione sono state in gran parte cancellate a seguito di dissodamento, per la conquista di terreni coltivabili. La modifica della morfologia mammellonare e la comparsa di campi coltivati a morfologie più dolci hanno cambiato profondamente il paesaggio delle Crete senesi. Ora paesaggi a Biancane si possono osservare, in varie aree a Sud di Siena, come nei pressi di Asciano (Deserto di Ascona). Bei paesaggi a Biancane si possono osservare, in Val d’Orcia, a Nord e ad Est di San Quirico d’Orcia. Nelle argille delle Crete senesi è comune la presenza di cristalli di gesso derivato da alterazione di solfuri di ferro e azione di acido solforico sul carbonato di calcio dei fossili presenti nelle argille (GUASPARRI, 1978).

SANTI (1798) per primo documenta la presenza di *dischi radiati* di gesso nel

¹ Marna argillosa. Sedimento costituito da argilla e carbonato di calcio.

² In Stratigrafia *Creta* è usato come forma abbreviata per Periodo Cretaceo.

³ L’aspetto delle “Crete senesi” corrisponde a quanto rappresentato da Ambrogio Lorenzetti negli affreschi della Sala della Pace nel Palazzo Pubblico di Siena (1338-1341), specialmente per la parte relativa agli Effetti del Buon Governo sulla Campagna.

⁴ Il termine è stato introdotto nel 1914 da G. Stefanini. Successivamente vari Autori lo hanno usato, ma sempre con riferimento a morfologie toscane (*vide* GUASPARRI, 1978).

Senese con queste osservazioni: *Nel Suolo Margaceo* [dei dintorni di Pienza] ... *apparisce frequente la Selenite, ossia Solfato di calce cristallizzato, ed ora in prismi romboidali isolati, e regolari, ora disposto in prismi, che partendo da un centro comune vengono a formare alla superficie della terra bellissime cristallizzazioni composte in disco radiato, e splendente....* Lo stesso Autore nell'elenco dei Minerali di Pienza precisa che il diametro dei dischi supera il piede (circa 30 cm). SIMONELLI (1880) riporta che la selenite si trova nei dintorni di San Quirico d'Orcia ... *spesso in cristalli notevoli o per la grandezza delle dimensioni o per l'eleganza degli aggruppamenti.*

Il gesso degli aggregati delle Crete senesi è localmente noto come *specchio d'asino*. Gli aggregati di selenite nominati da SANTI (l.c.) sono stati in seguito citati da alcuni geologi (SIMONELLI, 1880; LOSACCO, 1963), ma raramente, e solo in tempi recenti, sono stati raffigurati (RICCI LUCCHI, 1992; VAI, 2009).

2 - Mineralogia del gesso⁵)

Il gesso è un minerale con formula $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Cristallizza nella classe prismatica del sistema monoclinico con i parametri: $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ ⁶) ed elementi di simmetria $C, 1A_2, 1P$ ⁷). Le forme semplici della classe sono solo prismi e pinacoidi⁸) che però sono aperte, nel senso che da sole non racchiudono uno spazio e devono coesistere per determinare un volume chiuso (Fig. 1a). Per la presenza del centro di simmetria, a ogni faccia ne corrisponde un'opposta con i segni degli indici "1" cambiati, mentre per la presenza del piano di simmetria (o dell'asse binario) ognuna si ripeterà, così da determinare il prisma monoclinico con le facce:

$$(111), (\bar{1}\bar{1}\bar{1}), (1\bar{1}1), (\bar{1}1\bar{1})^9)$$

I cristalli solitamente hanno un abito prismatico o tabulare. Per curvatura delle facce assumono un aspetto lenticolare. Selenite e specchio d'asino¹⁰) sono sinonimi e

⁵ Del minerale sono richiamati quei caratteri, che possono servire a una migliore comprensione del testo. Si rimanda a testi di Mineralogia e Cristallografia per una trattazione più completa.

⁶ Questo significa che la lunghezza dei tre assi cristallografici della cella elementare è differente e che due angoli fra gli assi sono di 90° mentre quello fra gli assi delle x e delle z è diverso da 90° .

⁷ Centro di simmetria, un asse digiro e un piano di simmetria. L'asse digiro è preso per convenzione come asse delle y.

⁸ Pinacoide è una forma cristallografica in cui due piani sono fra loro simmetrici rispetto a un centro di simmetria: si hanno due figure piane e parallele, ma ruotate fra loro di 180° .

⁹ I simboli "1" e "0", rispettivamente, indicano se una faccia interseca o no un certo asse cristallografico (x oppure y o z). Ad esempio, con (010) si indica che una certa faccia di un cristallo interseca l'asse delle y ed è parallela agli altri due. Il segno negativo messo sopra a "1" indica che la faccia di cui si vogliono indicare i parametri interseca uno degli assi o al disotto del piano xy o a sinistra del piano xz. Ad esempio (0 $\bar{1}$ 0) indica una faccia parallela al piano xz posta sul lato sinistro dell'osservatore.

¹⁰ Questo termine è usato unicamente in Italia e non ha una corrispondenza in altre lingue (DEL MONTE, 2005).

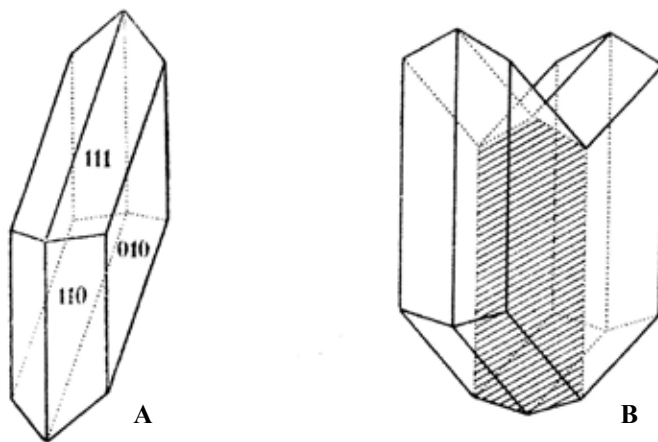


Fig. 1a - Cristallo di gesso con prismi secondo (110) e (111) rispettivamente, e pinacoide (010). Da CAROBBI (1958).

Fig. 1b - Geminato di gesso secondo (100). Il piano di geminazione è rappresentato a tratteggio. Da CAROBBI (1958).

indicano la varietà limpida a grossi cristalli con sfaldatura facile e perfetta secondo il pinacoide (010). Altre due possibilità di sfaldatura sono imperfette secondo (100) e $\bar{1}11$ con frattura rispettivamente concoide (con formazione di superfici curve) e fibrosa (con formazione di strutture a palizzata). Presenta una lucentezza vitrea o madreperlacea. E' trasparente, translucido o opaco, solitamente incolore, o colorato per impurità (sali ferrici, inclusi sabbiosi, argillosi o bituminosi). Frequenti i geminati per contatto secondo (100) (Fig. 1b); quelli secondo (101) sono detti geminati a ferro di lancia, o a coda di rondine se le facce dei due individui sono incurvate.

La durezza è molto bassa: Mohs, nella sua scala empirica delle durezza, lo pone nella seconda posizione. Il reticolo del gesso è tipicamente stratificato con strati paralleli a (010) costituiti da ioni Ca^{2+} e gruppi SO_4^{2-} , alternati a strati di molecole di acqua. La sfaldatura più netta del gesso avviene parallelamente a queste alternanze.

L'acqua di cristallizzazione è allontanata facilmente. A circa 128°C si ha perdita di gran parte dell'acqua e trasformazione in solfato emiidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), il noto gesso cotto (o gesso da presa). A 163°C si ha la perdita di tutta l'acqua e il solfato diventa anidro (CaSO_4) con formazione di anidrite meno solubile. Il gesso da presa semiidrato o anidro si reidrata con il processo di presa, quando è impastato con acqua.

Il gesso è discretamente solubile in acqua. La solubilità è massima attorno ai $37\text{--}38^\circ\text{C}$.

Il gesso cristallizza per sovrasaturazione ed evaporazione di acque in massima parte marine (gesso primario) e ha dato luogo anche a imponenti ammassi rocciosi. In Italia, la Formazione Gessoso solfifera del Miocene superiore è molto sviluppata in Emilia-Romagna (Vena del Gesso), nelle Marche e in Sicilia. In questa formazione, in prevalenza, si ha gesso nella forma di selenite. Altri tipi di depositi sono i gessi micro saccaroidi, quale l'alabastro gessoso usato nell'antichità, ma anche oggi, per sculture di piccole dimensioni.

Il gesso si può presentare anche in aggregati e depositi isolati e avere altre origini, fra cui si ricordano: l'idratazione dell'anidrite (solfato di calcio privo di acqua nel reticolo cristallino) e l'azione di acido solforico su materiali calcarei.

L'acido solforico in natura si genera per ossidazione dello zolfo o di solfuri metallici (quale la pirite e la marcasite contenute anche in rocce sedimentarie) ad opera di ossigeno gassoso o disciolto nell'acqua. Perciò, il gesso è contenuto anche in rocce sedimentarie non evaporitiche, quali quelle clastiche e organogene (e. g. sabbie, arenarie, argille, calcari, marne, torbe, carboni, ligniti, ecc.) e in giacimenti metalliferi. Le *rose del deserto*, comuni in Africa settentrionale, sono associazioni di cristalli lenticolari, con disposizione a petali di rosa, legate a precipitazione da soluzioni di solfato di calcio che risalgono per capillarità nelle sabbie. In tutti questi casi si tratta di gesso secondario¹¹). Nell'attuale ambiente urbano, il gesso si forma per reazione di acido solforico¹²) su manufatti di calcare o contenenti carbonato di calcio.

Anche i gessi secondari si formano per cristallizzazione di solfato di calcio da soluzioni in prevalenza per evaporazione dell'acqua. Un caso particolare è quello dei cristalli giganteschi di selenite scoperti recentemente nelle grotte della miniera argentifera di Naica, Messico, che si sono formati in ambiente termale profondo per disequilibrio rispetto all'anidrite (GARCIA-RUIZ et al., 2007; FORTI et al., 2009).

3 - Note geologiche sul luogo di ritrovamento degli aggregati gessosi

In una zona ora dissodata e coltivata, fra le case poderali Manzuolino e Fughe a Nord del paese di San Quirico d'Orcia (Siena), c'era fino ad alcuni anni orsono un piccolo affioramento di argille marnose delle Crete senesi.

Nell'affioramento, il dilavamento dell'argilla aveva mostrato dischi di selenite, che l'alterazione aveva conformato a figure di aspetto stellato, con cristalli disposti secondi raggi. Da questa piccola zona provengono gli esemplari raccolti nell'arco di vari anni, alcuni dei quali sono stati ricomposti e montati per essere esposti (Fig. 2).

SANTI (1798) non dà indicazioni utili per individuare il luogo delle sue osservazioni,

¹¹ O di neoformazione, giacché non è contemporaneo della messa in posto della roccia in cui è incluso.

¹² L'acido deriva dalla combustione di idrocarburi e carbon fossile, che contengono in varia misura zolfo, e dalla combinazione con acqua.

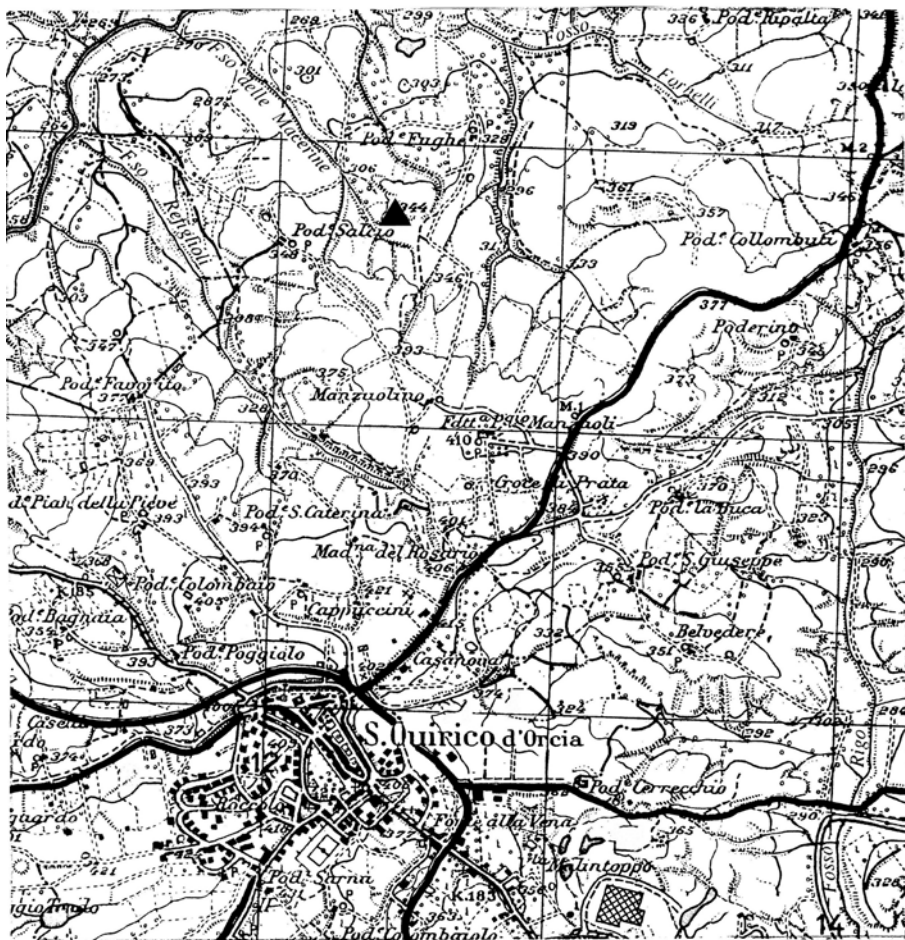


Fig. 2 - Luogo di affioramento degli aggregati di specchio d'asino a coccarda fra le case coloniche Manzuolino e Fughe, a Nord di San Quirico d'Orcia (Siena). F° 121 Montepulciano (III SE). Scala 1:25.000. (Indicato col triangolo nero).

in quanto si riferisce in modo generico ai dintorni di Pienza. Nemmeno SIMONELLI (1880) fornisce indicazioni precise sulla località degli affioramenti con gli aggregati di selenite, ricordandoli solo nella trattazione delle Argille plioceniche dei dintorni di San Quirico. LOSACCO (1963) segnala la presenza di *gesso, in cristalli, o rose di forma caratteristica ... sulla destra del fosso di Refiglioli sotto C. Salcio*. Da informazioni assunte, sembra che, nella zona di San Quirico d'Orcia, l'unica località con aggregati di selenite sia quella indicata da LOSACCO (l.c.), dove sono state eseguite le raccolte oggetto del presente studio. Probabilmente anche le osservazioni di SIMONELLI (1880) sono state fatte sui medesimi affioramenti.

I dischi di selenite sono presenti pochi metri al disopra della base delle Argille della Val Tuoma di LOSACCO (1963). Di questa unità l'Autore dà questa descrizione: ... *argille piuttosto marnose e di colore grigio-azzurrognolo; sabbiose verso la base, presso al contatto con le sabbie gialle del dorso S. Quirico-Pienza ... in qualche punto, sempre nei livelli basali, contengono gesso Le faune di queste argille e dei letti immediatamente sovrastanti al sasso porco ... indicarono concordemente un'età pliocenica medio-superiore*. Questo Autore nota che il sedimento in cui gli aggregati sono contenuti si è deposto in un mare epicontinentale di un centinaio di metri di profondità e contiene faune marine di salinità normale, con pochi macrofossili ma abbondanti microfossili (si veda anche SIMONELLI, 1880). Qui le argille sono a giacitura monoclinale, con immersione fra NO e NNO e pendenze attorno ai 5°. Gli aggregati di gesso sono concordanti alla giacitura delle argille. La successione locale, esposta nell'incisione del fosso a Est di C. Fughe (LOSACCO, 1963), ha come termine più antico un calcare poroso e fetido, con uno spessore complessivo di 3-4 metri. E' il cosiddetto *tufo puzzolo* o *sasso porco*, deposito lacustre-salmastro, all'interno del quale, altrove, vi sono irrilevanti depositi di lignite. Seguono verso l'alto, nell'ordine, una decina di metri di sabbie e arenarie giallo-ocracee, un livello di calcare organogeno e, infine, le argille della Val Tuoma con gli aggregati di gesso ricordati sopra. Le Argille della Val Tuoma rientrano nel complesso delle Argille P²⁻¹ di JACOBACCI et al. (1969).

Ai tempi dell'ultima guerra mondiale e poco dopo, pezzi di specchio d'asino venivano raccolti e calcinati in forni domestici per ricavarne artigianalmente gesso per piccoli lavori di edilizia. Chi l'ha raccontato, ha anche riferito che il gesso dopo cottura veniva pestato e *dava risultati migliori del gesso industriale oggi in commercio*.

I terreni dove sono stati trovati gli aggregati in esame sono stati dissodati nell'ultima decade del secolo scorso e ora è possibile raccogliere nei campi, dopo la mietitura, unicamente frammenti di aggregati o cristalli isolati, che si notano con facilità per la loro brillantezza.

4 - Natura e genesi degli aggregati di specchio d'asino

4a - Aggregati di specchio d'asino. Agli aggregati di gesso in esame sono stati dati nomi descrittivi: SANTI (1798) li denomina *dischi radiati*. SIMONELLI (1880) parla della presenza della ...*Selenite, che si trova spesso in cristalli notevoli o per la grandezza delle dimensioni o per l'eleganza degli aggruppamenti*. LOSACCO (1963) li chiama *Rose di forma caratteristica*. Localmente venivano chiamati *Rosoni di gesso* oppure semplicemente *specchio d'asino*. Si suggerisce di chiamare queste strutture *Aggregati di specchio d'asino a coccarda*. Il termine *Aggregato* indica associazioni di cristalli della stessa natura che, accrescendosi gli uni vicino agli altri, si disturbano a vicenda e normalmente non riescono a

raggiungere la forma geometrica propria. In particolare i nostri sono *aggregati raggiati*. *Specchio d'asino* è il termine che, sia pure non riconosciuto in campo internazionale (DEL MONTE, 2005), era usato localmente per indicare questi tipi di gesso. La *coccarda* è l'oggetto che più si avvicina alla forma degli aggregati. Per le osservazioni seguenti ci si è basati su raccolte effettuate in vari tempi con precise procedure (vedi Cap. 5).

In affioramento si osservavano dischi di aggregati suddivisi in parecchi settori circolari divergenti da un centro. Alla periferia, serie di fratture si seguivano secondo corone circolari con separazione di cristalli. Gli aggregati raggiati, affioranti a seguito di dilavamento dell'argilla, erano strutture effimere per la solubilità del gesso, per l'erosione che ne asportava i frammenti e per la caratteristica dell'argilla di rigonfiarsi con la pioggia e di ritirarsi asciugandosi (Fig. 3). Nell'arco di pochi anni un aggregato di gesso esposto alle intemperie non era più riconoscibile e i cristalli non disciolti erano dispersi dalle acque meteoriche. Oltre che in aggregati, il gesso si presentava anche in cristalli isolati ad abito tabulare.

Nell'affioramento delle Argille della Val Tuoma a Nord di San Quirico d'Orcia sono stati raccolti vari aggregati fra 10-15 centimetri di diametro, una decina di 30-60 cm, alcuni attorno al metro, uno di circa un metro e dieci centimetri e due gemellari, compenetrati e saldati a formare una struttura di 157x103 centimetri (Figg. 6-8). Gli aggregati di maggiori dimensioni mostrano alcuni caratteri ricorrenti. Costantemente sono formati da geminati a ferro di lancia disposti radialmente. Si distinguono due zone: a) - un disco centrale con superficie debolmente ondulata e granulosa formata da geminati che si irradiano dal centro con un'ampiezza attorno ai cinque gradi; b) - una corona circolare con una o più serie concentriche di geminati a superfici scabre, ma abbastanza ben formati. Il disco centrale è comunemente interessato da fratture radiali, dove in prevalenza si hanno sfaldature secondo (111). In questo disco le fratture radiali mettono in luce a circa metà dello spessore della struttura un livello sottile, scuro, formato da depositi antecedenti la cristallizzazione, che rappresenta il piano di simmetria genetica ed è anche il piano della prima precipitazione del gesso. Si nota, tuttavia, che i cristalli attraversano senza disturbi il livello scuro delle impurità argillose, fatto testimoniato dalla continuità dei piani di sfaldatura secondo (010) attraverso il livello mediano (Fig. 4a). I fasci di geminati che si irradiano dal centro mostrano spesso una torsione ora destrorsa ora sinistrorsa. Negli esemplari montati è evidente anche la torsione ora verso l'alto ora verso il basso delle terminazioni periferiche dei cristalli, sia negli aggregati a disco singolo, che in quelli con riprese della cristallizzazione. Tutti gli aggregati di minori dimensioni esaminati (10-15 cm di diametro) sono incompleti, poiché le acque di dilavamento hanno avuto facile gioco sui pezzi piccoli e leggeri dell'aggregato; hanno lo spessore centrale di 5-6 mm e, come i maggiori, hanno il livello mediano di simmetria genetica, ma con scarsi inclusi argillosi. I geminati si irradiano dal centro, come il solito, con



Fig. 3 - Aggregati in affioramento in via di distruzione. Quello in primo piano mostra nel quadrante in basso a sinistra una fascia di cristalli di ripresa della cristallizzazione, spostati dalle acque superficiali rispetto al disco centrale. Nella fotografia compare una bussola (freccia) per dare un'idea delle dimensioni.

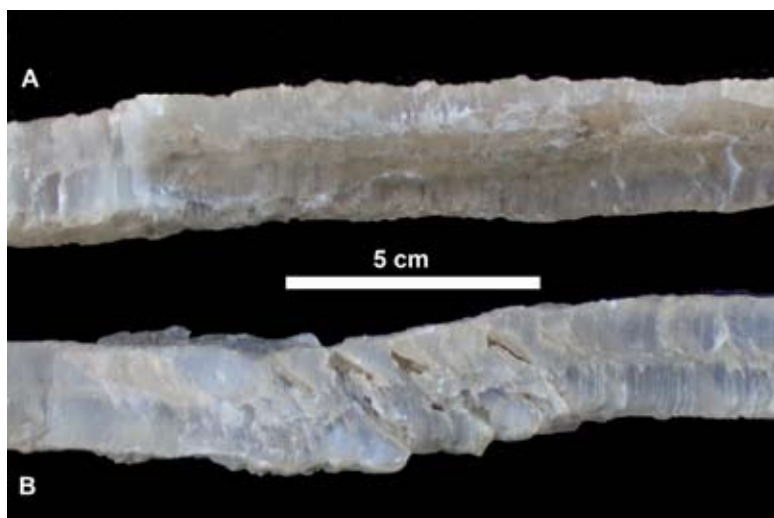


Fig. 4a – Sezione trasversale di un aggregato con diametro di circa 80 cm. E' evidente per tutta la sezione il livello mediano di prima cristallizzazione del gesso con disseminate impurità. In gran parte della sezione si nota che un piano di frattura secondo (010) passa senza disturbo il livello mediano.

Fig. 4b – La frattura è, in prevalenza, secondo ($\bar{1}11$). E' evidente il livello mediano alla coccarda. Durante la cristallizzazione si è avuto una flessione della coccarda, che ha condizionato anche la cristallizzazione di parti anomale rispetto all'andamento generale.

torsioni laterali.

Gli aggregati sono traslucidi, ma in nessuna parte sono realmente trasparenti. A luce trasmessa è evidente un'area centrale all'aggregato, opaca, a contorno irregolare (Figg. 8-9). Nella zona periferica, i cristalli sono ad andamento radiale e a serie concentriche, spesso con bande arcuate, che si seguono, sia pure in modo discontinuo, per tutta la corona circolare. Anche nei cristalli delle corone circolari è presente il livello mediano scuro. Gli aggregati fino a una sessantina di centimetri di diametro sono costituiti unicamente da un disco, senza stasi e riprese nella formazione dei cristalli radiali. Pertanto, il disco di base centrale viene a costituire il primo ciclo di cristallizzazione, cui ne seguono altri (sembra fino a cinque) negli aggregati maggiori, o gli unici eventi di cristallizzazione per gli altri. Lo spessore massimo dell'aggregato dipende dalla dimensione del diametro: negli aggregati maggiori, presso il centro, è comunemente attorno ai 20-25 mm. I cristalli della corona sono meno spessi (sia pur di poco) di quelli del disco centrale. Anche nelle corone circolari si hanno i geminati a ferro di lancia. Questi geminati, lateralmente seriali, sono compresi fra le bande periferiche concentriche che rappresentano inizio e fine di geminati. I cerchi limite dei geminati sono contrassegnati da irregolarità cristallografiche, da compenetrazioni e da residui argillosi inglobati. Un aggregato di 80 cm circa di diametro non è stata ancora pulito e ricomposto e non si è potuto stabilire se sia costituito solo dal disco centrale o se abbia subito stasi e riprese di cristallizzazione. Anche negli aggregati interessati da stasi e riprese della cristallizzazione, alcuni settori circolari presentano un accrescimento senza intoppi dal centro alla periferia (Fig. 9).

Nelle fasi di ricomposizione, si è constatato che gli aggregati si sono formati in un solo pezzo. Solo in qualche caso si sono notate fratture durante la cristallizzazione con deviazione di cristalli fuori dal piano generale della struttura (Fig. 4b). L'area di ritrovamento degli aggregati non è interessata da smottamenti; tuttavia, gli aggregati di specchio d'asino, anche se prelevati al primo affiorare di parti periferiche, sono frammentati: nel disco centrale si hanno rotture radiali prevalentemente con fratture secondo (111), con separazione di settori circolari talora incurvati, mentre i cristalli radiali della corona circolare sono separati fra loro da sottili patine argillose. Si hanno anche fratture secondo (010) con interposizione di film di argilla. I due tipi di frattura indicano che gli aggregati, avvicinandosi alla superficie di affioramento, sono stati coinvolti nei movimenti del sedimento incassante per perdite e acquisti di acqua da parte delle argille.

4b - Genesi degli aggregati di specchio d'asino a coccarda. LOSACCO (1959), basandosi sulla frequenza di cristalli di gesso nelle argille plioceniche della Val d'Orcia, ipotizza una profondità del bacino molto ridotta. Qualche anno dopo, lo stesso Autore (LOSACCO, 1963) osserva che le Argille della Val Tuoma sono di ambiente francamente marino e, per quanto riguarda i gessi, *...si tratta sempre di*

concrezioni o cristallizzazioni isolate, e non di lenti o letti; nulla quindi che possa far pensare a tracce di fatti evaporitici.... In altri termini, considera i gessi quali formazioni diagenetiche, originatesi all'interno delle argille. Materiale argilloso come inquinante è presente nel sottile livello a metà della struttura, ma è presente anche all'interno delle coccarde con inclusi casuali. Si concorda pienamente con la conclusione di LOSACCO (l.c.) che il gesso delle coccarde non può essere ricondotto a evaporazione di acqua marina e si deve essere formato dopo la sedimentazione della roccia che le contiene.

Si pone subito la domanda: se il gesso non si è formato al tempo della deposizione delle argille della Val Tuoma, come e quando si è generato, o, meglio, da dove derivano gli ioni solfato e come si sono venuti a formare gli aggregati di gesso? Non si hanno nella successione locale rocce evaporitiche. Si deve, perciò, seguire un'altra ipotesi che coinvolge la formazione di solfati per altra via. SANTI (1798) segnala la presenza assieme alla selenite di globuli di solfuro di ferro. SIMONELLI (1880) riferisce che in associazione alla selenite si ha *Sperchise*¹³ in forme discoidali schiacciate, simili a monete, popolarmente conosciute a quel tempo, come *Denari del diavolo*. Riempimenti a solfuri si hanno anche in scheletri di Foraminiferi delle Argille della Val Tuoma.

Da un punto di vista più generale si può affermare che le coccarde fanno parte di quella grande famiglia di aggregati di gesso che si sviluppano all'interno di formazioni clastiche più o meno incoerenti (sabbie e argille) caratterizzate da una certa omogeneità nella permeabilità idraulica, di cui la forma notevolmente più comune è quella delle rose del deserto (BRUNO et al., 1999).

A parte le rose, nelle argille, sono noti anche cristalli singoli e geminati a ferro di lancia (CASALI & FORTI, 1969), presenti a livello superficiale anche nelle Biancane (GUASPARRI, 1978), ma con elementi sempre parzialmente ridisciolti. L'eccezionalità delle coccarde sta nel fatto che sono aggregati a sviluppo prevalentemente bidimensionale, la cui evoluzione è stata controllata da condizioni al contorno del tutto peculiari (Figg. 5a, 5b).

Per definire il loro meccanismo genetico è necessario partire proprio dalla loro forma circolare planare, costituita da geminati a ferro di lancia radiali, il cui spessore diminuisce pochissimo dal centro alla periferia. Le coccarde sono poi sempre costituite da due dischi sovrapposti, di cui quello inferiore ha spesso uno spessore leggermente maggiore. Le coccarde più grandi spesso evidenziano anelli di crescita a volte separati da un sottile livello limoso con interruzione nella crescita dei geminati, e, più raramente, presentano una curvatura destrorsa e/o sinistrorsa dei singoli geminati di gesso (Figg. 8-9). Curvature si hanno anche sul piano verticale sia verso l'alto che verso il basso.

Sulla base di queste caratteristiche è stato possibile definire in dettaglio il

¹³ Sinonimo di marcasite.

meccanismo genetico delle coccarde L'argomento verrà ripreso in modo più approfondito da FERRARI & FORTI (2013 in stampa).

La loro planarità indica che la condizione di sovrasaturazione responsabile per la loro crescita si è mantenuta confinata, per un lungo periodo, in un ben determinato livello: questo ha fatto sì che in un caso due coccarde vicine, sviluppandosi esattamente alla stesso livello si sono “scontrate” e quindi fuse assieme (Fig. 6). Inoltre, l'alimentazione doveva essere areale, per permettere che lo spessore delle coccarde si mantenesse quasi costante e, infine, la presenza di due dischi sovrapposti anche se in continuità cristallografica, prova che l'alimentazione avveniva, sia dall'alto sia dal basso.

In pratica le evidenze morfologiche dicono che le coccarde si sono sviluppate a seguito di flussi ascendenti e/o discendenti di soluzioni, che diventavano soprasature rispetto al solfato di calcio solo ad un ben definito livello all'interno delle Argille della Val Tuoma.

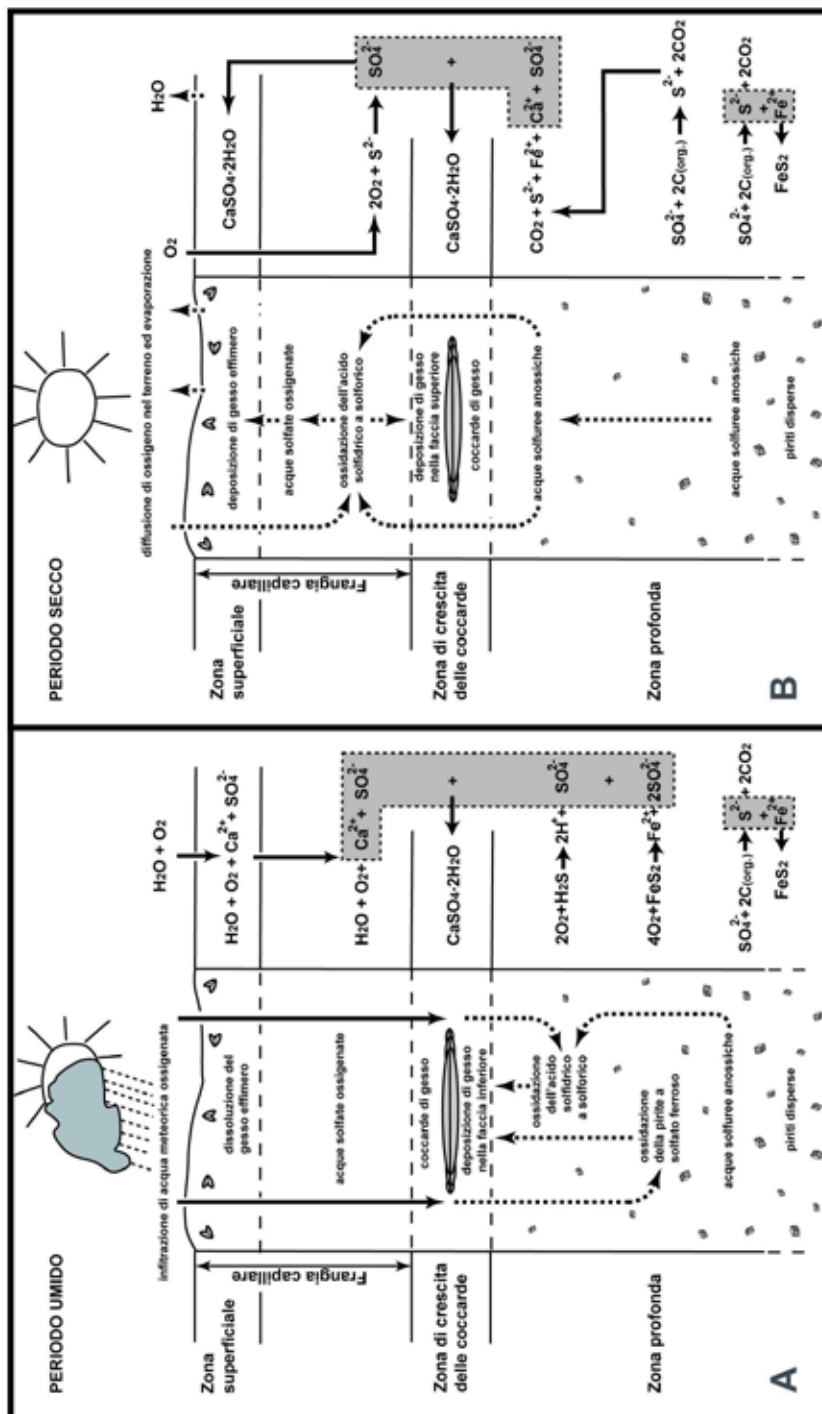
Lo ione calcio è presente nei frequenti residui organogeni, mentre lo ione solfato sembra poter derivare unicamente dalla ossidazione da parte delle acque meteoriche ossigenate di solfuri di ferro dispersi nelle argille (GUASPARRI, 1978): la reazione di questi due ioni porta alla deposizione del gesso.

Definita l'origine degli ioni necessari al loro sviluppo, resta da descrivere il modo in cui le coccarde si sono accresciute. La presenza di due dischi sovrapposti e uniti richiede alimentazioni provenienti da direzioni opposte. L'inversione dei flussi idrici si giustifica con l'alternanza, nell'arco dell'anno, di un periodo umido seguito da un periodo secco (Figg. 5a, 5b). Idrologicamente le argille possono quindi essere considerate suddivise in due parti distinte: la parte superiore, più superficiale, è quella interessata da flussi idrici in discesa durante il periodo umido e in risalita durante il periodo secco. Al di sotto, invece, i flussi idrici sono minimi e limitati nel tempo ai periodi di massima infiltrazione, mentre gli unici processi, ovviamente sempre attivi, sono quelli di diffusione ionica. La zona di interfaccia, essenzialmente planare, dell'acquifero è quella in cui avviene l'evoluzione delle coccarde.

Nel periodo umido (Fig. 5a), l'infiltrazione delle acque di pioggia causa il parziale discioglimento dei gessi effimeri superficiali, arricchendo le acque di percolazione di un'elevata concentrazione in solfato di calcio. Quando queste acque arrivano in contatto con la zona statica, l'ossigeno tende a diffondere al suo interno causando l'ossidazione dell'acido solfidrico e dei solfuri di ferro. In questo modo molti

Fig. 5a – Meccanismo genetico ed evoluzione degli aggregati di specchio d'asino. Fenomeni durante il periodo umido. Spiegazione nel testo.

Fig. 5b – Meccanismo genetico ed evoluzione degli aggregati di specchio d'asino. Fenomeni durante il periodo secco. Spiegazione nel testo.



ioni solfato si aggiungono alla soluzione che diviene soprasatura rispetto al gesso, che precipita. Si sviluppa, così, la banda inferiore delle coccarde. Inoltre, la diffusione degli ioni solfato verso le zone anossiche profonde attiva il processo di ossidazione del materiale organico presente, a spese dello ione solfato che passa a solfuro. Nella stagione secca (Fig. 5b) l'acqua tende a risalire ed evaporare, con conseguente deposizione di gesso effimero nelle zone più vicine all'interfaccia con l'atmosfera, da cui contemporaneamente avremo la diffusione dell'ossigeno nella soluzione. L'evaporazione superficiale richiama acqua ricca in acido solfidrico, che reagirà con l'ossigeno formando ioni solfato: in questo modo la sovrasaturazione si realizzerà essenzialmente alla base della frangia stessa e quindi la deposizione del gesso avverrà sulla superficie superiore delle coccarde.

Definita la genesi delle coccarde, rimane da discuterne brevemente la loro evoluzione nel tempo.

L'evoluzione è stata sicuramente abbastanza lenta, con formazione di pochi individui liberi di svilupparsi senza interferenze, mentre la coalescenza tra due differenti coccarde è stata un fenomeno per ora unico. Le coccarde si sono potute sviluppare perché l'accrescimento dei cristalli già esistenti ha prevalso sulla nuova nucleazione, cosa che può accadere solo se la sovrasaturazione è bassa. Un'ulteriore conferma di questo è fornita dalla struttura interna delle coccarde, caratterizzata da geminati in continuità cristallografica per tutto il loro sviluppo. Infine la bassa sovrasaturazione è coerente con l'esiguo spessore delle coccarde rispetto al loro sviluppo areale.

Dato che la struttura dei cristalli che compongono le coccarde è essenzialmente monocristallina, con i geminati a ferro di lancia che si allargano progressivamente dal centro alla periferia, la simmetria radiale si mantiene pressoché perfetta nelle rose di dimensioni minori, mentre in quelle più grandi spesso si osservano allargamenti di cristalli a scapito di altri o anche una loro incurvatura.

Non esistendo dati relativi al flusso d'acqua e alla sua effettiva sovrasaturazione, l'unico modo per valutare empiricamente la velocità di evoluzione delle coccarde si basa sulle dimensioni medie delle rugosità presenti sull'emisfero inferiore e superiore, rugosità che sono riferibili a successivi impulsi di crescita annuali. Poiché le rugosità hanno dimensioni medie di circa un millimetro, l'evoluzione delle coccarde più grandi può aver richiesto 1000-2000 anni. Questo è, però un valore minimo dato che, quando sono presenti anelli successivi di sviluppo, come è comune per le coccarde più grandi, non è possibile in alcun modo definire i tempi di stasi nella deposizione.

Infine resta da spiegare il meccanismo che porta, a volte, alla flessione dei geminati di gesso. In realtà non si tratta di veri cristalli curvi: infatti, sono sempre elementi in cui il reticolo cristallino mantiene costante la sua disposizione nello spazio. L'effetto curvatura deriva da una geminazione parallela asimmetrica, che interessa uno solo dei due cristalli che costituiscono il geminato a ferro di lancia.

Una volta innescatosi, questo processo non può fermarsi: infatti, la porzione del cristallo che si è spostata di lato va a impedire la crescita del cristallo a fianco che a sua volta deve “flettersi” in maniera analoga. Questo effetto si sposta progressivamente sempre nello stesso verso dando alla coccarda un aspetto curvo, indifferentemente destrorso o sinistrorso. Ma quale può essere stato il motivo per l’inizio di quest’apparente flessione? Si può supporre che, seppure alla presenza di una diffusa omogeneità, l’argilla presenti piccole zone a permeabilità minore, con conseguente diminuzione, estremamente localizzata, di alimentazione per un cristallo in quell’area. Ma lo stesso fenomeno si può verificare anche quando lo sviluppo del cristallo comporta il parziale inglobamento di un frammento di un materiale diverso dal gesso, che tenderà quindi a ritardare, se non impedire del tutto, l’accrescimento del cristallo stesso. Infine la deflessione dei cristalli di gesso sul piano verticale è, con ogni probabilità, derivante dalle pressioni esercitate sui cristalli dall’argilla che contiene le coccarde durante i suoi periodici eventi di idratazione.

5 - Recupero e ricomposizione degli aggregati di specchio d’asino a coccarda

Tecnicamente, il restauro di un aggregato di specchio d’asino a coccarda è una ricomposizione, giacché il reperto completo, ma frammentario, ha tutte le parti ordinate e giustapposte. Nonostante il materiale di partenza sia ideale, il recupero, la ricomposizione, e la preparazione per un’esposizione degli aggregati, sono state operazioni complesse (per chi le ha affrontate). E’ stato chiaro fin dalle prime prove, che era necessario un preciso piano di lavoro per arrivare a un risultato accettabile. Senza ricordare i tentativi e gli insuccessi, si descrivono brevemente le tappe del lavoro svolto.

Il punto di partenza è stato l’individuazione di segmenti circolari di aggregati in affioramento a seguito di denudamento superficiale, che rivelavano la presenza di un aggregato ancora in gran parte protetto da sedimento. Il recupero di aggregati normalmente è stato fatto per individuazioni fortunate. Solo nell’estate del 1981 è stata organizzata una campagna di scavo assieme al Prof. Holger Kulke dell’Università di Clausthal-Zellerfeld, con raccolta di parecchi esemplari.

Fase 1) Si è proceduto all’asporto del sedimento di copertura dell’aggregato con uso di strumenti da scavo (martelli a taglio da muratore o da geologo, spatole ecc.), dando poi una grossolana pulizia della superficie esposta con pennelli (Fig. 6).

Fase 2) Per avere un adeguato contenitore in cui disporre i pezzi, è stato fatto un calco in gesso da presa della parte esposta dell’aggregato; questa superficie è stata protetta con fogli bagnati di carta di giornale, sulla quale sono stati disposti vari strati di pezzi di tela rada di juta intrisi di gesso da presa bagnato, interponendo alla tela anche pezzi di rete metallica leggera per gli aggregati di maggiori dimensioni.



Fig. 6 – Aggregati gemellari di 103x157 cm dopo la rimozione del sedimento di copertura. Le due coccarde non presentano irregolarità lungo la linea di contatto e questo testimonia che si formavano ad un preciso e limitato livello all'interno delle Argille della Val Tuoma.



Fig. 7 – I pezzi delle due coccarde di Fig. 6 sono trasferiti in due calchi/contenitori di gesso da presa.

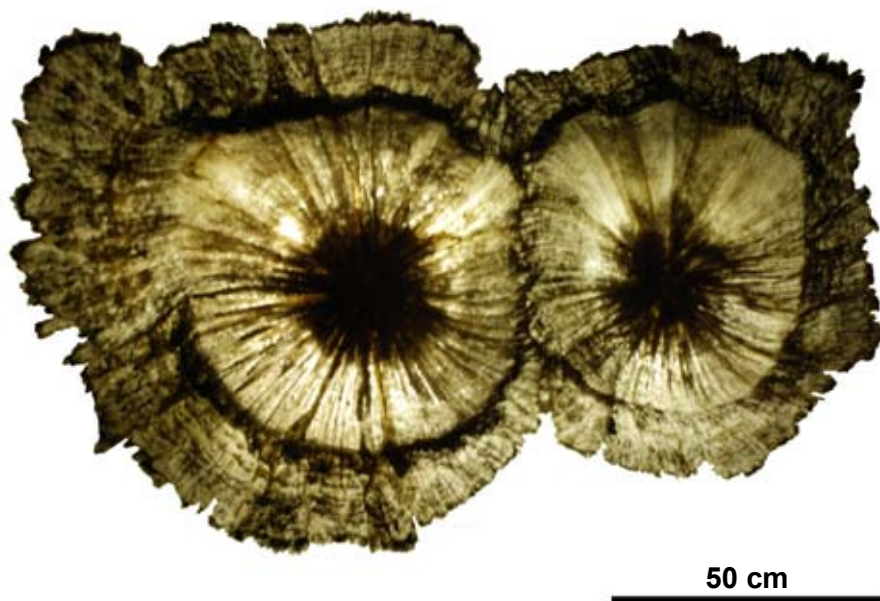


Fig. 8 – Gli aggregati delle Figg. 6-7 ricomposti, montati a parete e illuminati con tubi fluorescenti circolari. Sono evidenti torsioni dei geminati a ferro di lancia ora verso destra ora verso sinistra nelle terminazioni periferiche.

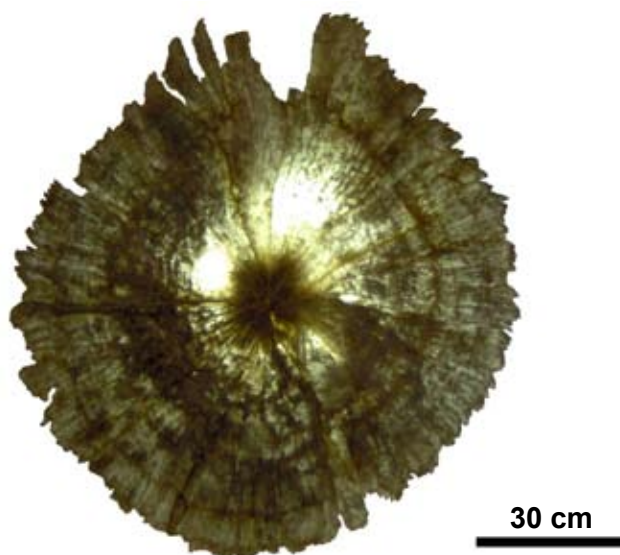


Fig. 9 – Aggregato di 90 cm di dimensione minima e 100 cm di massima montato a parete e illuminato con tubo fluorescente. Sono evidenti cinque riprese discontinue di cristallizzazione. Notare nel settore superiore la continuità cristallografica dei geminati. Molte terminazioni periferiche risultano flesse a destra o a sinistra.

Fase 3) Il recupero dell'aggregato è stato solo una questione di ordine: rimosso lo stampo a consolidamento avvenuto, si sono trasferiti i pezzi dell'aggregato nel contenitore, ribaltandoli uno ad uno. Per aggregati di piccole dimensioni, è stato possibile ribaltare direttamente il calco con la coccarda, sollevando il tutto con leve piatte. Gli aggregati gemellari sono stati sistemati in due calchi/contenitori (Fig. 7).

Fase 4) Per la pulizia con acqua dei pezzi della coccarda, l'argilla è stata rimossa anche con l'aiuto di spazzolini a setole rigide e aghi. Si è avuta estrema cura nel rispettare le posizioni relative dei pezzi. La fase della pulizia è stata un'operazione delicata perché, durante il lavaggio, alcune parti, apparentemente integre, si smembravano, determinando talora l'impossibilità di riposizionare tutti i frammenti.

Fase 5) Per la ricomposizione sono stati sperimentati vari adesivi. Non è stata nemmeno provata la vecchia colla di cellulose in acetone; questa permetterebbe la reversibilità, sempre consigliata negli incollaggi, ma questo adesivo non è stato ritenuto sufficientemente tenace. Dopo aver rinunciato alla reversibilità, si sono provate varie colle epossidiche; gran parte di queste ha il difetto di ingiallire col tempo. Dopo vari esperimenti la scelta è caduta sulla resina R 43 Policristal con proprio catalizzatore ¹⁴), che presenta anche il vantaggio di un indurimento in tempi contenuti. Durante le varie unioni, i pezzi di piccole dimensioni sono stati fermati con elastici. Procedendo negli incollaggi e aumentando le dimensioni delle parti assemblate, le unioni sono state fatte per gravità, immergendo una delle parti in un materiale secco incoerente (sabbia, semi di cereali, segatura, pellet da riscaldamento, ecc.) e disponendo in equilibrio sopra di essa l'altra.

Stessa procedura è stata seguita per incollare fra loro i vari settori circolari. Per lo spessore della resina usata e per imprecisioni negli accostamenti, gli ultimi incollaggi dei settori hanno mostrato qualche problema e per la ricomposizione completa è stato necessario asportare piccole porzioni di aggregato. Si sono individuate le posizioni di asporto interponendo un foglio di carta carbone fra le parti da unire. Le posizioni su cui agire erano marcate dal nero della carta carbone.

Nell'accostamento dei frammenti da riunire, alle volte si sono incontrate difficoltà: per rotture lungo piani (010), il posizionamento è incerto, poiché le superfici sono molto lisce e le superfici di contatto tendono a scivolare, quando i pezzi sono trattenuti con elastici. Per le rotture secondo ($\bar{1}11$) la frattura fibrosa porta facilmente a perdite di parti, con insicurezza nel posizionamento di frammenti, specialmente nelle zone centrali degli aggregati. Di conseguenza sono rimaste

¹⁴ Prodotta da "Industria Chimica Reggiana", Reggio Emilia. Liquido poco viscoso, limpido, incolore, insensibile alla luce, con catalizzazione a temperatura ambiente. La resina indurita non ha cambiato caratteristiche dopo permanenza da maggio a settembre all'aperto in luogo soleggiato.

lacune in genere non molto significative. Per le piccole lacune e le fessure rimaste, sono state fatte stuccature con selenite triturrata impastata con la resina epossidica addizionata al proprio indurente.

Fase 6) Il peso degli aggregati ne impedirebbe una sicura manovrabilità e un'ostensione. Per avere un supporto saldo, è stata sagomata una lastra di plexiglass di spessore adeguato al peso dell'aggregato (quello gemellare è di circa 60 kg) e di misure inferiori a quelle dell'aggregato da sostenere. Allo scopo è stato preparato un calco in cemento della superficie cui applicare il plexiglass, proteggendo l'aggregato con un foglio di plastica. È stato eseguito poi un secondo calco, sempre in cemento, sul primo. La sagomatura a caldo del plexiglass è stata ottenuta ponendo in forno le due matrici con interposta la lastra di plexiglass. Dopo raffreddamento, la lastra è stata posata sull'aggregato e fissata ad esso con viti autofilettanti. Alla lastra di plexiglass sono stati applicati gli agganci per la sospensione a mensole applicate a un supporto stabile (muro, struttura di legno). Non avendo a disposizione un forno di dimensioni adeguate, la lastra per gli aggregati gemellari è stata sagomata scaldando il plexiglass con una torcia da saldatore e facendo pressione con stracci sul plexiglass appoggiato all'aggregato. Gli aggregati sono traslucidi e si prestano a una retroilluminazione. Si è posta, pertanto, sul retro dell'aggregato una lampada fluorescente circolare ¹⁵); questa è attivata per tempi limitati, vista la sensibilità ai raggi UV sia delle resine epossidiche sia del plexiglass, anche se il calore prodotto dall'illuminazione non danneggerebbe l'aggregato (Figg. 8-9). Sarebbe preferibile un'illuminazione con led.

6 - Conclusioni

Gli *aggregati di specchio d'asino a coccarda* sono stati osservati dal naturalista toscano Santi alla fine del diciottesimo secolo, ma sino a oggi non erano stati mai descritti in dettaglio. In affioramento sono poco durevoli e scompaiono in tempi brevi. Gli aggregati a coccarda sono discoidali, sono costituiti da geminati radiati a ferro di lancia e mostrano un livello trasversale d'impurità argillose; questo costituisce il loro piano di simmetria genetica e corrisponde al livello di precipitazione iniziale del gesso. I cristalli sono sviluppati a cavallo del livello mediano, senza evidenziare disturbi nel loro reticolo cristallino: infatti, i piani di sfaldatura principali del gesso sono continui fra le due facce dell'aggregato. Le coccarde si sono formate in tempi geologicamente molto recenti a seguito di particolari meccanismi genetici in cui sono in gioco le acque meteoriche, l'ossigeno atmosferico, i moti idrici capillari nelle argille, le reazioni di ossido-riduzione dei solfuri di ferro e i fossili carbonatici contenuti nella roccia incassante. Nel mondo

¹⁵ Commercialmente noti come tubi al neon.

delle strutture del gesso, quelle di specchio d'asino a coccarda sono assolutamente particolari poiché, contrariamente agli aggregati descritti finora, sono a prevalente sviluppo bidimensionale anziché tridimensionale.

7 - Ringraziamenti

Il Prof. Claudio D'Amico ha fatto la lettura critica del testo ed ha dato utili suggerimenti. La Società per gli Studi Naturalistici della Romagna ha accettato di pubblicare il presente lavoro. L'amico di lunga data Ing. Fernando Pederzani ha tenuto i contatti fra noi e la Società per gli Studi Naturalistici della Romagna ed ha seguito il noioso lavoro redazionale. I sigg. Prof. Holger Kulke (Clausthal-Zellerfeld), Silvana Ferrari, Torsten Kulke, Leonardo Ferrari e Gabriele Ferrari hanno collaborato al recupero degli aggregati. Il Sig. Elvio Papini ha fornito informazioni sui gessi affioranti nel comune di San Quirico d'Orcia. A tutti il nostro sentito ringraziamento e la nostra riconoscenza.

8 - Opere citate

- CAROBBI G., 1958 - Mineralogia. *Sansoni ed.*, Firenze: 463 pp.
- BRUNO G., FORTI P., ZORZIN R., 2000 - Le "rose del deserto" della Puglia: nuove ipotesi genetiche. Atti I° Seminario di Studi sul Carsismo negli Iblei e nell'Area sud Mediterranea, Ragusa 9-11 Aprile 1999, *Speleologia Iblea*, 8: 233-239.
- CASALI R. & FORTI P., 1969 - I cristalli di gesso del bolognese. *Spel. Em. s.2*, 1 (7): 25-48.
- DEL MONTE M., 2005 - L'epoca d'oro della selenite a Bologna. *Il Geologo dell'Emilia-Romagna*, V, 20: 5-24.
- FERRARI A., FORTI P., 2013 - Genesi ed evoluzione di un nuovo tipo di aggregato di gesso: le Coccarde di gesso delle Crete senesi. *Rivista Mineralogica Italiana*. (inviato per la pubblicazione).
- FORTI P., GALLI E. & ROSSI A., 2009 - Le grotte di Naica: non solo giganteschi cristalli di gesso. *Rivista Italiana di Mineralogia*, 3/2009:180-196.
- GARCÍA-RUIZ J.M., VILLASUSO R., AYORA C., CANALS A. & OTÁLORA F., 2007 - The Formation of Gypsum Megacrystals. *Geology*, 35 (4): 327-330.
- GUASPARRI G., 1978 - Calanchi e Biancane nel territorio senese: Studio geomorfologico. *L'Universo*, 58 (1): 97-140.
- JACOBACCI A., MALATESTA A., & MARTELLI G., 1969 - Note illustrative della Carta Geologica d'Italia, Foglio 121 "MONTEPULCIANO", Servizio Geologico d'Italia, *Poligrafica & Cartevalori*, Ercolano (Napoli): 74 pp.
- LOSACCO U., 1959 - Ricerche geologiche nella Toscana meridionale – II - Affioramenti mesozoici e terziari nella media Val d'Orcia : Bagno Vignoni, Rocca d'Orcia, Ripa d'Orcia e Pienza (Siena). *Boll. Soc. Geol. It.*, 78 (2): 101-120.
- LOSACCO U., 1963 - Osservazioni geologiche e morfologiche nei dintorni di Pienza e nella

- media Val d'Orcia. *L'Universo*, 43 (4): 659-688.
- RICCI LUCCHI F., 1992 - Sedimentografia. Atlante fotografico di strutture sedimentarie, Seconda edizione, *Zanichelli ed.*, Bologna: 250 pp.
- SANTI G., 1798 - Viaggio secondo per le due provincie senesi che forma il seguito del viaggio al Montamiata. *Ranieri Prosperi*, Pisa: 452 pp.
- SIMONELLI V., 1880 - I dintorni di San Quirico d'Orcia, studi Geologici. *Boll. R. Com. Geol. d'Italia*, XI: 192-218.
- VAI G.B., 2009 - Museo geologico Giovanni Capellini. Guida Breve per Immagini. *Industrie Grafiche Labanti e Nanni*, Crespellano (Bologna): 228 pp.

Indirizzo degli autori:

Adriano Ferrari
via Caduti della Via Fani, 17
40127 Bologna, Italia
e-mail: adferrari@libero.it

Paolo Forti
Istituto Italiano di Speleologia
via Zamboni, 67
40126 Bologna, Italia
e-mail: paolo.forti@unibo.it